

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 05-024916****(43)Date of publication of application : 02.02.1993**

(51)Int.Cl.**C04B 35/49****C04B 35/00**

(21)Application number : 03-201275**(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD****(22)Date of filing : 15.07.1991****(72)Inventor : KATSUBE MASAYOSHI
NISHISATO OSAMU
TAKAMURA AKINAGA**

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN MATERIAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To suppress the amount of lead oxide evaporated at the time of sintering, to control the lead atmospheric condition in a burning furnace at the time of the sintering, and to provide a piezoelectric porcelain material capable of sintering at low temp. and improving the dispersion of the electrical characteristics of a sintered compact.

CONSTITUTION: In a $[\text{PbSr}][(\text{TiZr})(\text{MnNb})]\text{O}_3$ based piezoelectric porcelain material, at least one of 0.005–0.040wt.% SiO_2 and 0.005–0.040% Al_2O_3 is incorporated.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1][PbSr] {(TiZr) (MnNb)} Piezoelectric-ceramics material containing [SiO₂] at least one side for 0.005 to 0.040-% of the weight, and aluminum₂O₃ in piezoelectric-ceramics material of an O₃ system while of 0.005 to 0.040% of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]Especially this invention relates to the piezoelectric-ceramics material used for example, for the piezoelectric filter for transmitters, etc. about piezoelectric-ceramics material.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the piezoelectric-ceramics material of a {PbSr} {(TiZr) (MnNb)}O₃ system is used for the piezoelectric filter for transmitters, etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in such a conventional piezoelectric-ceramics material, at the time of calcination, evaporation of lead oxide occurred also about 0.8% of the weight, and formed a high-concentration lead atmosphere all over the firing furnace. By this, the factor which checks degrees of sintering, such as a concentration gradient of lead atmosphere, arose, and poor modification of the sintered compact was generated. In order to control the amount of evaporation of this lead oxide, there is no suitable means, external means, such as calcination temperature, calcination exhaust wind quantity, and *****, are performing, and it is risky at a cost aspect etc. In the conventional material, calcination temperature is as high as not less than 1250 **, and the electrical property of the obtained sintered compact shows dispersion.

[0004]So, the main purpose of this invention is to provide the piezoelectric-ceramics material which can control the lead oxide amount of evaporation at the time of calcinating, can control the lead atmosphere state at the time of calcination, can sinter at low temperature, and can improve dispersion in the electrical property of a sintered compact.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In piezoelectric-ceramics material of a {PbSr} {(TiZr) (MnNb)}O₃ system this invention, It is the piezoelectric-ceramics material containing [SiO₂] at least one side for 0.005 to 0.040-% of the weight, and aluminum₂O₃ while of 0.005 to 0.040% of the weight.

[0006]

[Function]By adding SiO₂ or aluminum₂O₃, the compound of these additives and lead is formed at the time of calcination. The amount of evaporation of the lead oxide at the time of calcination is controlled by it. The state of the lead atmosphere in the firing furnace at the time of calcination is controlled with the addition of these additives.

[0007]Since Si compound and the aluminum compound which were formed are low melting point material, their diffusibility of the material at the time of calcination improves.

[0008]

[Effect of the Invention]According to this invention, since the amount of evaporation of lead oxide is controlled, the factor which checks degrees of sintering, such as a concentration gradient of the lead atmosphere at the time of calcination, is reduced, and it is effective for the improvement with poor modification, etc. With the addition of SiO₂ or aluminum₂O₃, since the

lead atmosphere state at the time of calcination is controlled, external means, such as calcination temperature like before, calcination exhaust wind quantity, and *****, are mitigable. [0009]By formation of Si compound and an aluminum compound, since the diffusing power of material improves, low-temperature-baking-izing and extension of a sintering stable temperature region can be aimed at, and distribution of dispersion in a sintered compact, i.e., the electromechanical coupling coefficient as an electrical property, can be reduced.

[0010]The above-mentioned purpose of this invention, the other purposes, the feature, and an advantage will become still clearer from the detailed explanation of the following examples given with reference to drawings.

[0011]

[Example][PbSr] [(TiZr) (MnNb)] In the manufacturing process of the piezoelectric-ceramics material of an O_3 system, Both [a fixed quantity of] SiO_2 , $aluminum_2O_3$ or SiO_2 , and $aluminum_2O_3$ are added at the process of preparing raw material, such as PbO , TiO_2 , and ZrO_2 , or the process of adding a binder etc. in these temporary-quenching things.

[0012]By making this into a raw material, if it fabricates and calcinates, a compound with lead, SiO_2 , or $aluminum_2O_3$ will be formed. And unreacted lead oxide decreases and the lead oxide amount of evaporation at the time of calcination is controlled. A lead oxide amount of evaporation changes with the additions of SiO_2 or $aluminum_2O_3$. Therefore, the lead oxide amount of evaporation at the time of calcination and also the lead atmosphere concentration at the time of calcination can adjust with the addition of SiO_2 or $aluminum_2O_3$.

[0013]Since low melting point material, such as Si compound and an aluminum compound, is formed, the diffusing power of the material at the time of sintering can improve, it can sinter at low temperature, and dispersion in the electrical property of a sintered compact can be improved.

[0014](Example 1) PbO , TiO_2 , ZrO_2 , $SrCO_3$, $MnCO_3$, and Nb_2O_5 are first used as a starting material, Weighing of these powder was carried out so that it might become a chemical formula of $[Pb_{1.00}Sr_{0.01}] [(Ti_{0.55}Zr_{0.45}) (Mn_{0.9}Nb_{0.1})_{0.01}] O_3$, and the weighing thing was obtained. A fixed quantity of Cr_2O_3 and WO_3 were added in this weighing thing, it mixed and ground through water, and slurry was obtained. In this way, after drying the obtained slurry and drying, temporary quenching was carried out at 900 **, and the temporary-quenching thing was obtained. Dry grinding of this temporary-quenching thing was carried out with the hammermill, the polyvinyl alcohol system binder was again added 1.5% of the weight through water, and slurry was obtained. At this time, 0.02 to 0.04-% of the weight or $aluminum_2O_3$ was simultaneously added for SiO_2 0.02 to 0.04% of the weight, and sufficient mixing was performed.

[0015]This slurry was corned with the spray dryer, it dried, and powder was obtained. With the pressing machine, this powder was fabricated by moulding pressure 1 t/cm² 25x35 mm in the shape of a corner guard, and the Plastic solid was acquired. In this way, temporary calcination of the acquired Plastic solid was carried out at 700 ** in order to perform a de binder once, after measuring the weight of a temporary-quenching adult, actual calcination was again carried out at 1260 **, and the weight of the sintered compact was measured.

[0016]Drawing 1 is a graph which shows the decrease of weight at the time of this calcination of one example and a conventional example (%). The decrease of weight at the time of this calcination (%) is calculated by a following formula.

[0017]

$$\text{本焼成時の重量減 (\%)} = \frac{\text{仮焼成体重量} - \text{本焼成体重量}}{\text{仮焼成体重量}} \times 100$$

[0018]As shown in drawing 1, the decrease of weight at the time of this calcination (%) decreases by adding SiO_2 or $aluminum_2O_3$. That is, since the substance which evaporates at the time of

this calcination after temporary calcination (700 **) is limited to lead oxide, when SiO_2 or $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and lead oxide combine, it can control the lead oxide amount of evaporation at the time of this calcination.

[0019] Since the amount of evaporation of lead oxide changes with the additions of SiO_2 or $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, the lead oxide amount of evaporation at the time of this calcination and also the lead atmosphere concentration at the time of this calcination are controllable with the addition of SiO_2 or $\text{aluminum}_2\text{O}_3$.

[0020] Next, actual calcination of the 0.02-% of the weight addition article of SiO_2 and the 0.02-% of the weight addition article of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ was carried out as a typical thing out of the above-mentioned Plastic solid at each temperature of 1100 **, 1150 **, 1200 **, and 1250 **. And contraction at that time (Plastic solid length / baking body length) was measured.

[0021] Drawing 2 is a graph which shows contraction at the time of this calcination of one example of this invention, and a conventional example.

[0022] As shown in drawing 2, calcination starting temperature has shifted to the 30–50 ** low temperature side by adding SiO_2 or $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ 0.02% of the weight. The stability range of contraction is expanded even to 1150–1200 **.

[0023] (Example 2) PbO , TiO_2 , ZrO_2 , SrCO_3 , MnCO_3 , and Nb_2O_5 are first used as a starting material, Weighing of these powder was carried out so that it might become a chemical formula of $[\text{Pb}_{1.00}\text{Sr}_{0.01}] \{(\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}) (\text{Mn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{0.01}\} \text{O}_3$, and the weighing thing was obtained. This weighing thing was mixed and ground through water, and slurry was obtained. In this way, after drying the obtained slurry and drying, temporary quenching was carried out at 880 **, and the temporary-quenching thing was obtained. Dry grinding of this temporary-quenching thing was carried out, SiO_2 was again added 0.015% of the weight through water, it mixed with 1.5 % of the weight of polyvinyl alcohol system binders, and slurry was obtained.

[0024] This slurry was corned with the spray dryer, it dried, and powder was obtained. This powder was fabricated with the rotary pressing machine in the shape of a corner guard, and the Plastic solid was acquired. In this way, ZrO_2 powder was sprinkled over alumina-ceramics **, and six acquired Plastic solids were accumulated. 6 **** stuffing of the mountain of the Plastic solid accumulated in this way was carried out into one **, and it calcinated at the temperature of 1265 ** in the continuous furnace.

[0025] Thus, silver was printed and made as an electrode the ceramics of 24 sheets (= four-sheet x6 mountain) except one upper and lower sides each among the obtained sintered compacts. And piezoelectric property was measured, after impressing and polarizing a 4-kV electric field and performing aging for 3 minutes at 150 **.

[0026] As shown in Table 1, distribution (σ^2) of the electromechanical coupling coefficient as an electrical property between sintered compacts decreases [three] in about 1/compared with a SiO_2 additive-free article.

[0027]

[Table 1]

	焼結体間の電気機械結合 係数の分散 (σ^2)
SiO ₂ 無添加	0.25
SiO ₂ を 0.015 重量% 添加	0.08

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a graph which shows the decrease of weight at the time of this calcination of one example of this invention, and a conventional example (%).

[Drawing 2]It is a graph which shows contraction at the time of this calcination of one example of this invention, and a conventional example.

[Translation done.]

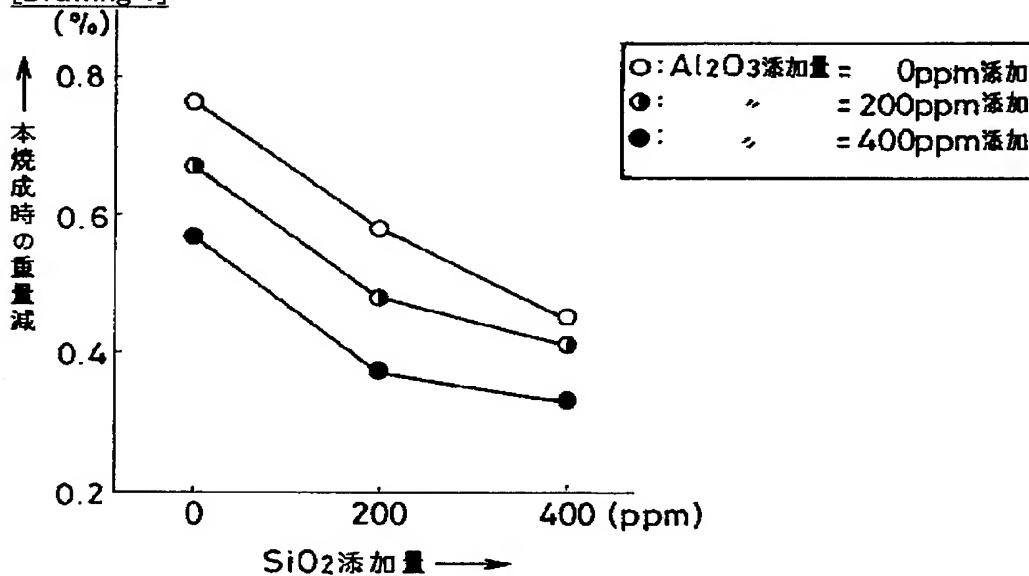
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

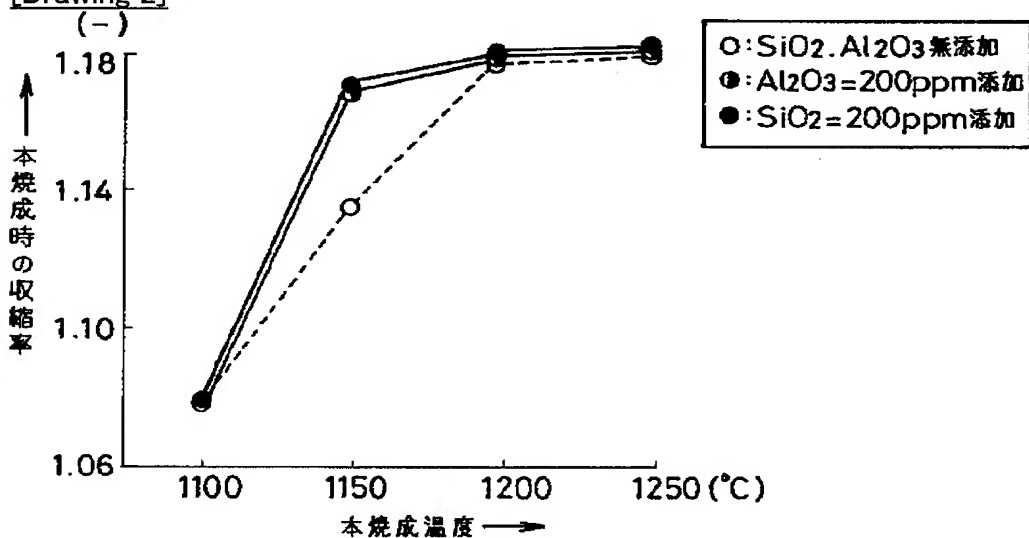
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-24916

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49	D	7310-4G		
35/00	J	8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-201275	(71)出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22)出願日	平成3年(1991)7月15日	(72)発明者	勝 部 正 嘉 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	西 里 修 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	高 村 明 修 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(74)代理人	弁理士 岡田 全啓

(54)【発明の名称】 圧電磁器材料

(57)【要約】

【構成】 {P b S r} { (T i Z r) (M n N b) }
O₃ 系の圧電磁器材料において、S i O₂ を0.005
～0.040重量%およびA l₂ O₃ を0.005～
0.040重量%の少なくとも一方を含有する。

【効果】 焼成する際の酸化鉛蒸発量を抑制し、焼成時
における焼成炉中の鉛雰囲気状態をコントロールし、低
温で焼結でき、焼結体の電気的特性のばらつきを改善す
ることができる、圧電磁器材料を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 {PbSr} {(TiZr) (MnNb)} O₃ 系の圧電磁器材料において、SiO₂ を0.005～0.040重量%およびAl₂O₃ を0.005～0.040重量%のうち少なくとも一方を含有することを特徴とする、圧電磁器材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は圧電磁器材料に関し、特にたとえば通信機用圧電フィルタなどに用いられる、
10 圧電磁器材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、通信機用圧電フィルタなどに、{PbSr} {(TiZr) (MnNb)} O₃ 系の圧電磁器材料が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の圧電磁器材料では、焼成時に酸化鉛の蒸発が約0.8重量%も発生し、焼成炉中に高濃度の鉛雰囲気形成していた。これによって、鉛雰囲気の濃度勾配などの焼結性を阻害する要因が生じ、焼結体の変形不良などを発生させていた。この酸化鉛の蒸発量を抑制するには、適当な手段がなく、焼成温度、焼成排風量、匣密度などの外的手段で行っており、コスト面などでリスクが大きい。また、従来の材料では、焼成温度が1250℃以上と高く、また、得られた焼結体の電気的特性にばらつきが生じる。

【0004】それゆえに、この発明の主たる目的は、焼成する際の酸化鉛蒸発量を抑制し、焼成時の鉛雰囲気状態をコントロールし、低温で焼結でき、焼結体の電気的特性のばらつきを改善することができる、圧電磁器材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、{PbSr} {(TiZr) (MnNb)} O₃ 系の圧電磁器材料において、SiO₂ を0.005～0.040重量%およびAl₂O₃ を0.005～0.040重量%のうち少なくとも一方を含有することを特徴とする、圧電磁器材料である。

【0006】

【作用】SiO₂、あるいはAl₂O₃を添加することによって、焼成時に、これらの添加物と鉛との化合物が形成される。それによって、焼成時における酸化鉛の蒸発量が抑制される。また、これらの添加物の添加量によって、焼成時における焼成炉中の鉛雰囲気の状態がコントロールされる。

【0007】さらに、形成されたSi化合物やAl化合物は低融点物質であるため、焼成時における材料の拡散性が向上する。

【0008】

【発明の効果】この発明によれば、酸化鉛の蒸発量が抑制されるため、焼成時の鉛雰囲気の濃度勾配などの焼結性を阻害する要因が軽減され、変形不良の改善などに効果的である。さらに、SiO₂、あるいはAl₂O₃の添加量によって、焼成時の鉛雰囲気状態がコントロールされるため、従来のような焼成温度、焼成排風量、匣密度などの外的手段が軽減できる。

【0009】また、Si化合物、Al化合物の形成によって、材料の拡散力が向上するため、低温焼成化や焼結安定温度域の拡張が図れ、焼結体のばらつき、すなわち電気特性としての電気機械結合係数の分散を縮小することができる。

【0010】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0011】

【実施例】{PbSr} {(TiZr) (MnNb)} O₃ 系の圧電磁器材料の製造工程において、PbO、TiO₂、ZrO₂などの素原料を調合する工程、あるいはこれらの仮焼物にバインダなどを添加する工程でSiO₂、Al₂O₃、あるいはSiO₂とAl₂O₃との両方を一定量添加する。
20

【0012】これを原料として、成形して焼成すると、鉛とSiO₂、あるいはAl₂O₃との化合物が形成される。そして、未反応酸化鉛が減少し、焼成時の酸化鉛蒸発量が抑制される。また、SiO₂、あるいはAl₂O₃の添加量によって、酸化鉛蒸発量に変化する。そのため、焼成時の酸化鉛蒸発量さらには焼成時の鉛雰囲気濃度が、SiO₂、あるいはAl₂O₃の添加量で調整できる。
30

【0013】さらに、Si化合物やAl化合物などの低融点物質が形成されるため、焼結時の材料の拡散力が向上し、低温で焼結でき、焼結体の電気的特性のばらつきを改善することができる。

【0014】（実施例1）まず、出発原料としてPbO、TiO₂、ZrO₂、SrCO₃、MnCO₃、およびNb₂O₅を使用し、これらの粉末を{Pb_{1.00}Sr_{0.01}} {(Ti_{0.99}Zr_{0.01}) (Mn_{0.99}Nb_{0.01})} O₃の化学式になるように秤量し、秤量物を得た。この秤量物にCr₂O₃、WO₃を一定量添加し、水を媒体に混合し粉碎して、スラリーを得た。こうして得られたスラリーを脱水し乾燥した後、900℃で仮焼し、仮焼物を得た。さらに、この仮焼物をハンマーミルで乾式粉碎し、再度水を媒体としてポリビニルアルコール系バインダを1.5重量%添加して、スラリーを得た。このときに、SiO₂を0.02～0.04重量%あるいはAl₂O₃を0.02～0.04重量%同時に添加し、十分な混合を行った。

【0015】このスラリーをスプレッドライヤによって造粒し乾燥して、粉末を得た。この粉末をプレス機で、成形
50

圧1t/cm²で25×35mmの角板状に成形して、成形体を得た。こうして得られた成形体を一度脱バインダを行う目的で700℃で仮焼成し、仮焼成体の重量を測定後、再度1260℃で本焼成し、焼結体の重量を測定した。

*

仮焼成体重量-本焼成体重量

本焼成時の重量減(%) = $\frac{\text{仮焼成体重量} - \text{本焼成体重量}}{\text{仮焼成体重量}} \times 100$

【0018】図1に示すように、本焼成時の重量減(%)は、SiO₂あるいはAl₂O₃を添加することによって減少する。すなわち、仮焼成(700℃)後の本焼成時に蒸発する物質は、酸化鉛に限定されるため、SiO₂あるいはAl₂O₃と酸化鉛とが化合することによって、本焼成時の酸化鉛蒸発量が抑制できる。

【0019】さらに、酸化鉛の蒸発量は、SiO₂あるいはAl₂O₃の添加量によって変化することから、本焼成時の酸化鉛蒸発量さらには本焼成時の鉛雰囲気濃度は、SiO₂あるいはAl₂O₃の添加量によってコントロールできる。

【0020】次に、上述の成形体の中から、代表的なものとして、SiO₂の0.02重量%添加品とAl₂O₃の0.02重量%添加品とを1100℃、1150℃、1200℃、1250℃の各温度で本焼成した。そして、そのときの収縮率(成形体長さ/焼成体長さ)を測定した。

【0021】図2はこの発明の一実施例および従来例の本焼成時の収縮率を示すグラフである。

【0022】図2に示すように、SiO₂あるいはAl₂O₃を0.02重量%添加することによって、焼成開始温度が30~50℃低温側にシフトしている。さらに、収縮の安定域が1150~1200℃にまで拡大している。

【0023】(実施例2)まず、出発原料としてPbO、TiO₂、ZrO₂、SrCO₃、MnCO₃および※

*【0016】図1は一実施例および従来例の本焼成時の重量減(%)を示すグラフである。なお、本焼成時の重量減(%)は、次式によって計算される。

【0017】

仮焼成体重量

※Pb_{1.00}Sr_{0.01}{(Ti_{0.55}Zr_{0.45})(Mn_{0.9}Nb_{0.1})_{0.01}}O₃の化学式になるように秤量し、秤量物を得た。この秤量物を水を媒体に混合し粉碎して、スラリを得た。こうして得られたスラリを脱水し乾燥した後、880℃で仮焼し、仮焼物を得た。さらに、この仮焼物を乾式粉碎し、再度水を媒体としてSiO₂を0.015重量%添加し、ポリビニルアルコール系バインダ1.5重量%とともに混合してスラリを得た。

【0024】このスラリをスプレッドライヤによって造粒し乾燥して、粉末を得た。この粉末をロータリプレス機で角板状に成形して、成形体を得た。こうして得られた成形体をアルミナ磁器匣にZrO₂パウダをふりかけ、6枚積み重ねた。このように積み重ねた成形体の山を1つの匣内に6山詰めて、トンネル炉において1265℃の温度で焼成した。

【0025】このようにして得られた焼結体のうち、上下各1枚を除く24枚(=4枚×6山)のセラミックスに電極として、銀を焼き付けした。そして、4kVの電界を印加して分極し、150℃で3分間エージングを行ったのち、圧電特性を測定した。

【0026】表1に示すように、焼結体間の電気特性としての電気機械結合係数の分散(σ^2)が、SiO₂無添加品に比べて約1/3に減少する。

【0027】

【表1】

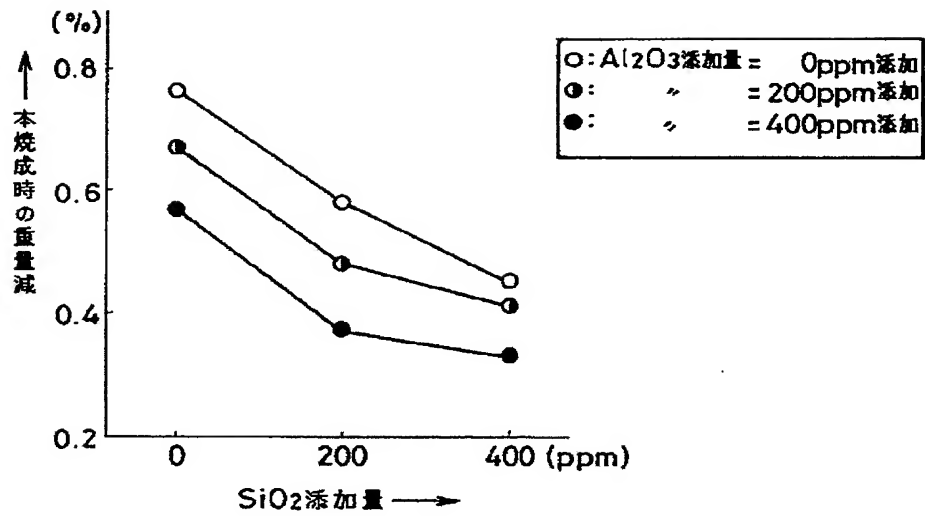
	焼結体間の電気機械結合係数の分散(σ^2)
SiO ₂ 無添加	0.25
SiO ₂ を 0.015 重量% 添加	0.08

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例および従来例の本焼成時の重量減(%)を示すグラフである。

【図2】この発明の一実施例および従来例の本焼成時の収縮率を示すグラフである。

【図1】



【図2】

